

2022年度 JPECフォーラム

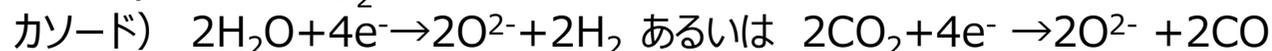
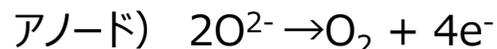
高温水蒸気およびCO₂共電解セル
開発動向に関する調査

2022年5月11日

東北大学
八代圭司



CO₂からの液体燃料製造プロセスのうち、ゼロエミッション電力等をエネルギー源として想定した電解過程をとりあげる。水蒸気電解・CO₂電解に、固体酸化物電解セル（SOEC）を用いる場合、アノード・カソードではそれぞれ以下の反応が進行する。



反応のエンタルピーのうち電気エネルギー（仕事）として必要な量は高温ほど小さく、残りの部分は熱として環境から自発的に吸収する。熱源がない場合でも、セルで生じる抵抗や過電圧による損失分を熱入力として生かすことができるため、高い効率が期待される。さらに、COによる被毒の問題もなく、H₂OとCO₂を同時に供給する「共電解」を行えば、比較的単純なシステムで液体燃料のFT合成へと接続することができる。

SOECに用いるセル・スタックには、固体酸化物形燃料電池（SOFC）の開発で国内外に蓄積された技術と知見を転用することができる。ただし、電解運転では、発電運転とは異なる劣化現象も報告されている他、水蒸気・CO₂共電解においては、炭素析出の可能性など特有の問題の発生も懸念される。

本発表では、液体燃料合成プロセスの中での電解システムに求められる運転モード・環境を想定し、そこで求められるセル・スタックの性能、信頼性・耐久性を達成するために解決すべき問題を文献調査・熱力学計算ならびに簡単な実験により抽出し、実用化に向けて特に取り組むべき開発課題を明確化する。

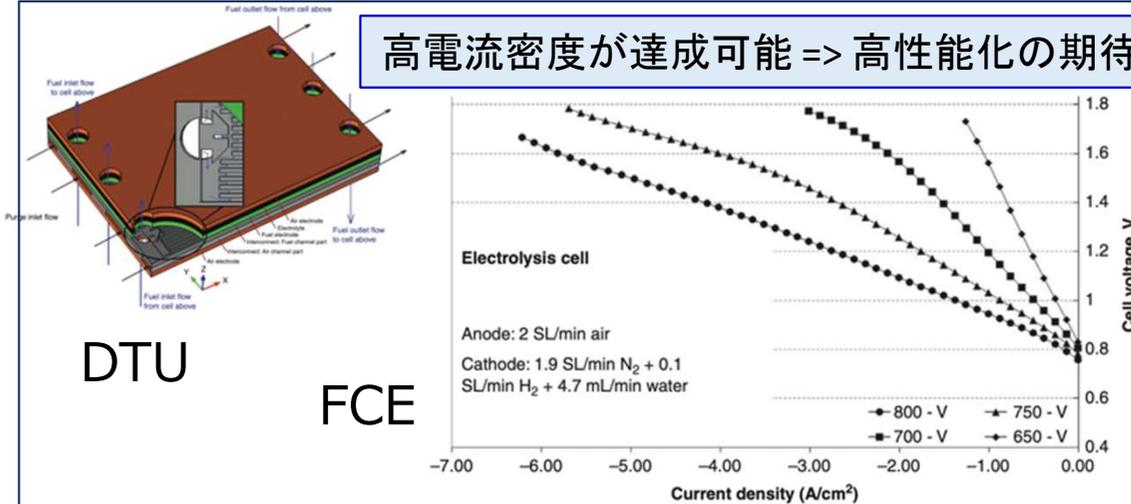
高温水蒸気およびCO₂共電解セルに関する技術調査



東北大学

- SOECによる水蒸気・CO₂電解技術に関する基礎情報の整理。

高電流密度が達成可能 => 高性能化の期待

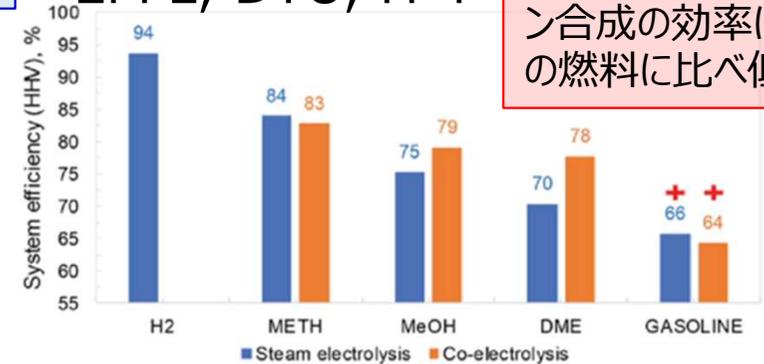


DTU

FCE

EPFL, DTU, H-T

共電解からのガソリン合成の効率是他の燃料に比べ低い



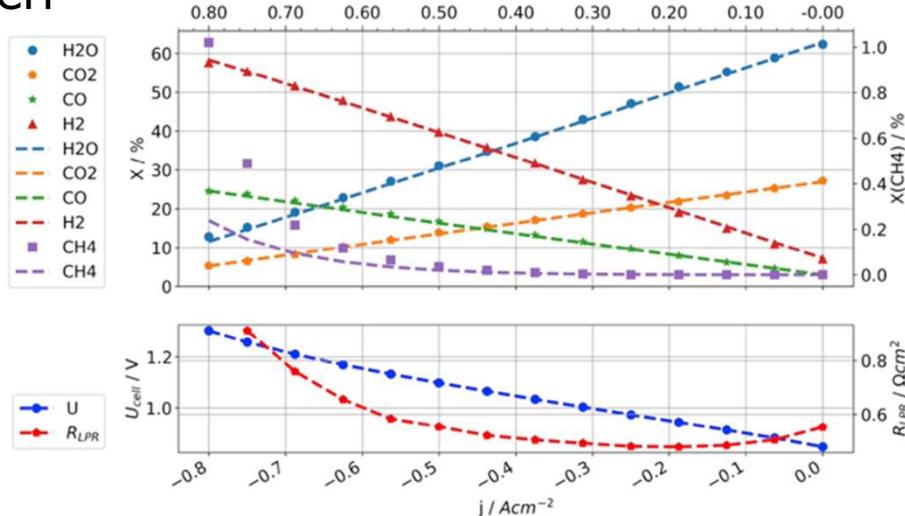
(a) HHV system efficiency for the considered process alternatives, with LHV efficiency given in SI. The red cross stands for the possibility of a further efficiency increase by using waste heat available.

M.B. Mogensen, M. Chen, H.L. Frandsen, C. Graves, J.B. Hansen, K.V. Hansen, A. Hauch, T. Jacobsen, S.H. Jensen, T.L. Skaftø, X. Sun, *Clean Energy*, **3** (2019) 175–201

L. Wang, M. Chen, R. Küngas, T.-E. Lin, S. Diethelm, F. Maréchal, J. Van herle, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **110** (2019) 174–187

CO/H₂比は電流に依らない=> 制御の自由度が大

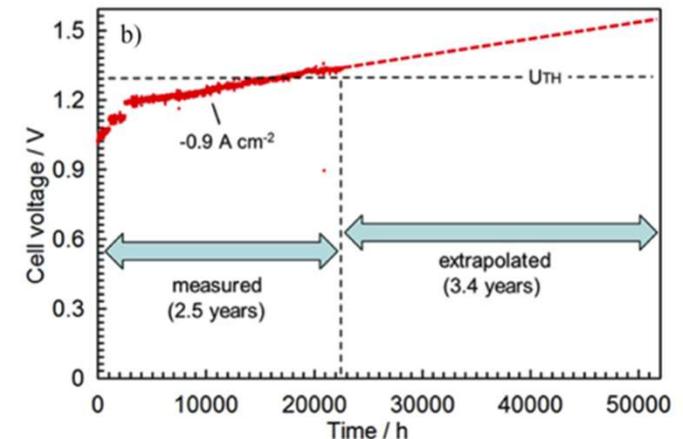
Jülich



D. Schäfer, Q. Fang, L. Blum, D. Stolten, *J. Power Sources* **433** (2019) 126666

EIFER, Kerafol

電解モードでは劣化が速い



J. Schefold, A. Brisse, H. Poepke, *Int. J. Hydrogen Energy* **42** (2017) 13415

高温水蒸気およびCO₂共電解セルに関する技術調査



- 作動温度低減・高エネルギー密度・耐久性向上を同時に実現するための電極材料・界面構造最適化
- 既存SOFC用電極を転用した際に生じる課題の抽出。

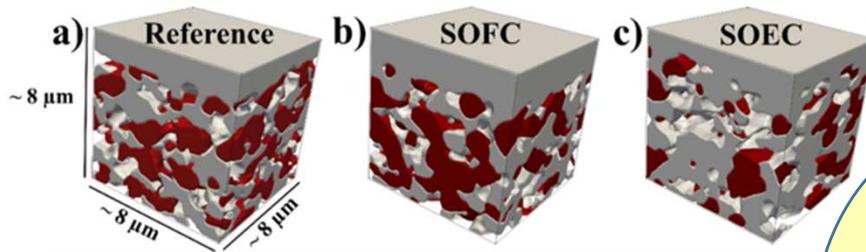
SOECの最大の課題は長期耐久性

10700時間後の解体分析の例

G. Rinaldi, S. Diethelm, E. Oveisi, P. Burdet, J. Van herle, D. Montinaro, Q. Fu, *FUEL CELLS* **17** (2017) 541

- (i) 燃料極のNiが後退
- (ii) YSZ(特にGDC近傍)の粒界・粒内のボイド生成
- (iii) YSZ-GDCでのSrZrO₃生成と緻密層形成;
- (iv) 不純物(Si, Cr)の蓄積
- (v) 酸素極の亀裂部への硫黄析出

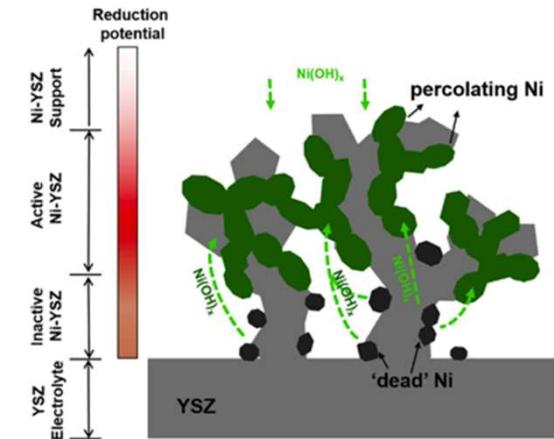
特に、電解運転で特徴的な劣化原因が、Ni-YSZ電極/電解質界面からのNiの後退



M. Trini, A. Hauch, S. De Angelis, X. Tong, P. Vang Hendriksen, M. Chen, *J. Power Sources* **450** (2020) 227599

様々な機構が提案されている。

気相輸送
空孔の集積
電気化学反応
濡れ角の変化



Y. Tao, S. D Ebbesen, M. B. Mogensen, *J. Power Sources* **328** (2016) 452

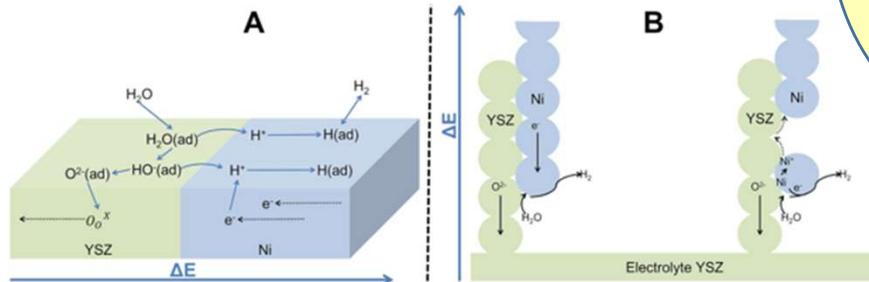
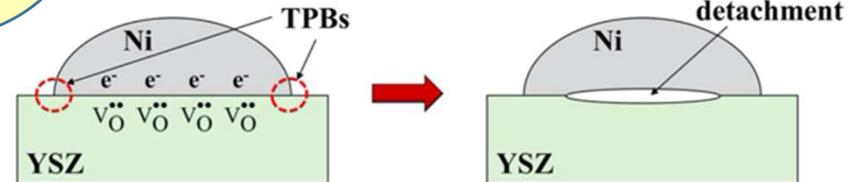


Fig. 8. Water splitting mechanism based on hydrogen spillover in electrolysis mode (left, A) and Ni migration pathway (right, B).

D. Schäfer, Q. Fang, L. Blum, D. Stolten, *J. Power Sources* **433** (2019) 126666



F. Monaco, M. Hubert, J. Vulliet, J. P. Ouweltjes, D. Montinaro, P. Cloetens, P. Piccardo, F. Lefebvre-Joud, and J. Laurencin, *J. Electrochem. Soc.*, **166** (15) F1229 (2019)

電解時の炭素析出リスクに関する平衡計算

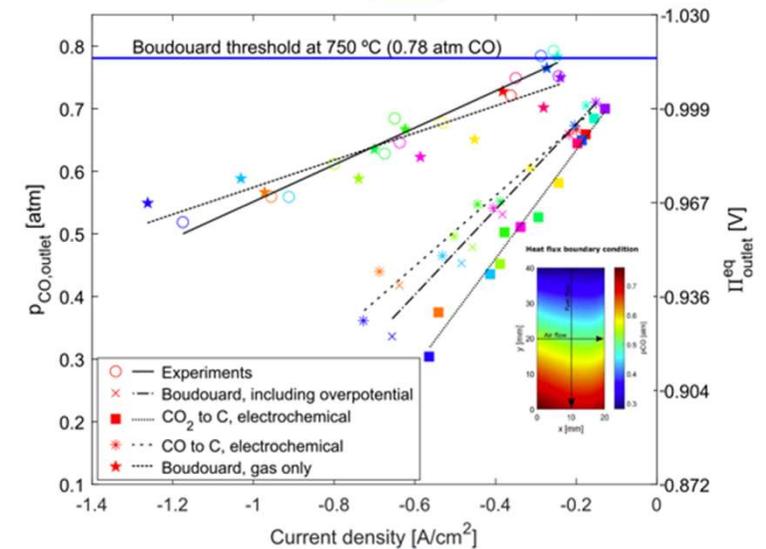
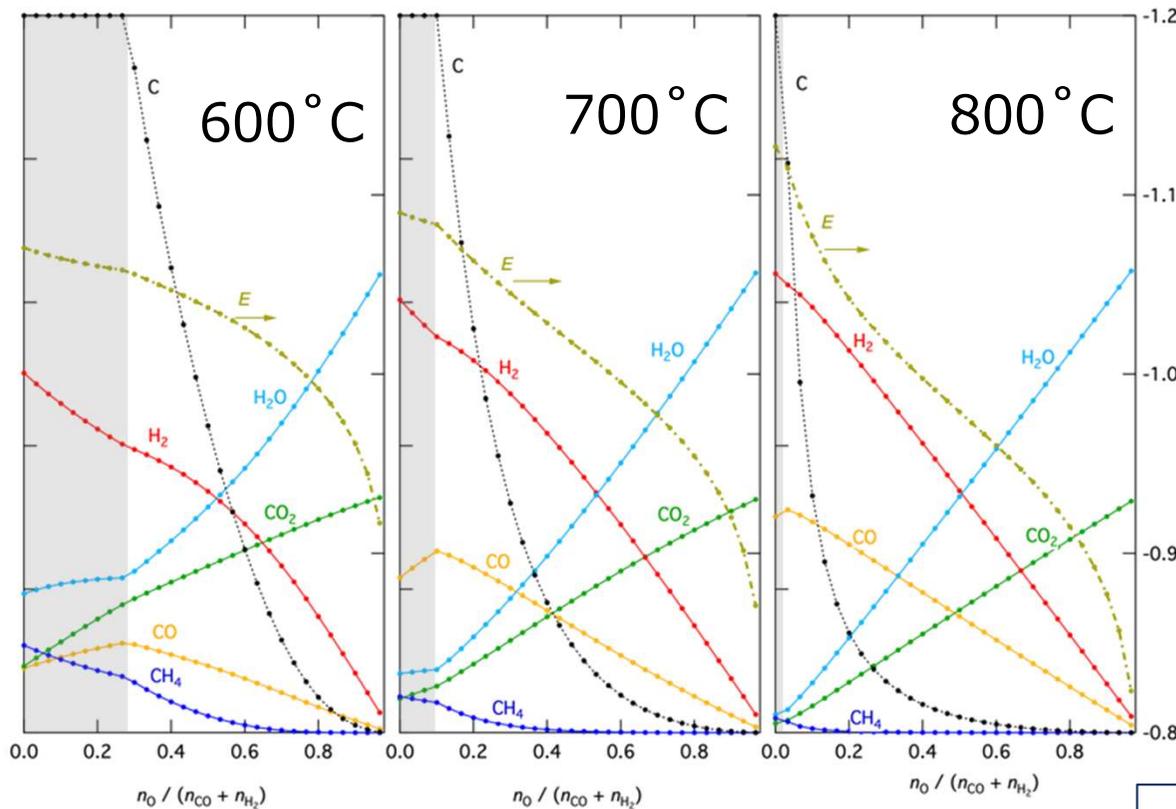


東北大学

炭素析出リスクに関して、平衡計算（MALT for Windows, 科学技術社）を実施して検証した。

700°C以下では十分なCO/CO₂を達成しようとする炭素析出のリスクが発生。800°Cでも、過電圧によってカソード電位が-1.15V vs. Airを超えると、局所的な炭素析出が懸念されることがわかる。

一方、DTU/H-Tのグループは、炭素析出の閾値は過電圧に関係なく気相の組成のみで決まるとの実験結果を報告している。



M. Navasaa, H. Frandsena, T. Skaftaa, B. Sundénb, C. Gravesa, J. Power Sources **394** (2018) 102–113

炭素活量の上昇がNi電極の凝集・移動などの劣化を促進する可能性は？

DTUのグループの実験では、セル電圧異常の発生を炭素析出の判断基準としている。

Ni上へのわずかな炭素の析出やNiへの固溶は捉えられていない...



Niサーメット電極の挙動解明のための研究手法を調査，新規手法を提案し，実現可能性を検証

～YSZ上のNiモデル電極の劣化挙動の研究例～

東大

YSZ上のNiパターン電極でNiの移動と凝集をその場観察。SOFC運転では，YSZ表面へのNiの拡散と凝集，SOEC運転ではYSZからの剥離(空隙の生成)が見られた。

Z. Jiao, E. P. Busso, N. Shikazono, *J. Electrochem. Soc.*, **167** (2020) 024516

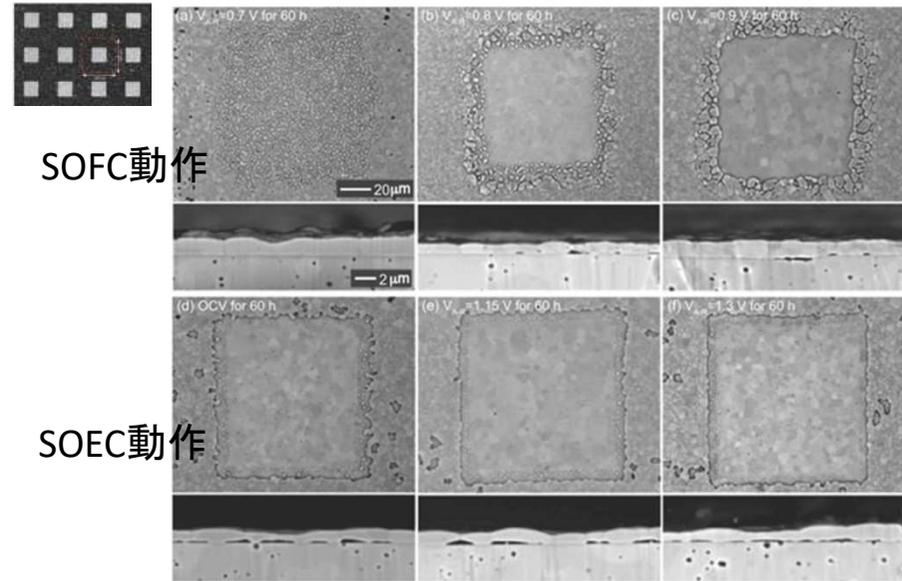
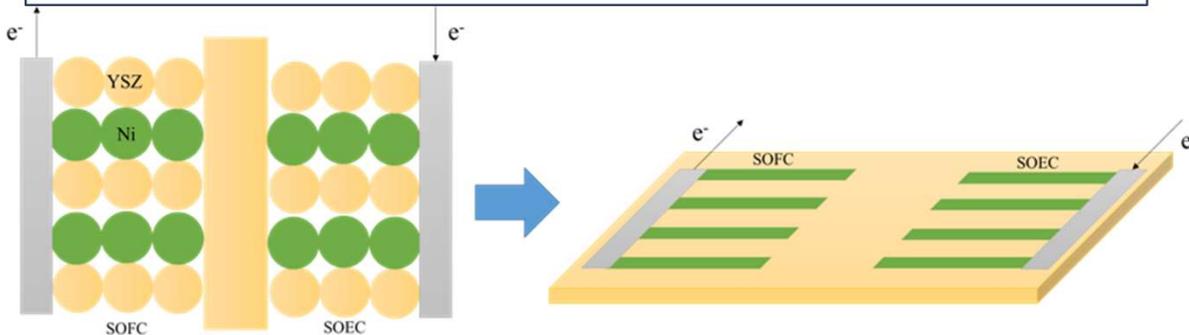


Figure 3. SEM images of Ni film electrode surfaces and cross-sections after 60 h operation of Ni film electrodes operated at (a) $V_{w-R} = 0.7$ V, (b) $V_{w-R} = 0.8$ V, (c) $V_{w-R} = 0.9$ V, (d) OCV, (e) $V_{w-R} = 1.1$ V and (f) $V_{w-R} = 1.3$ V.

～研究手法の提案～

Ni-YSZサーメット内のNiとYSZの関係を模擬できる構造を提案。



電極界面・表面の酸素ポテンシャルとその勾配および析出炭素を含む吸着種の状態をモニタし，Niの移動・凝集との関連を解明することで，Niサーメット電極の構造と運転条件を最適化し，共電解セルの耐久性向上に資すると期待。



実用化に向けて特に重要な課題を抽出

FT合成のための水蒸気・CO₂共電解は可能か？

高電流密度が達成可能 => 高性能化の期待

CO/H₂比は電流に依らない=> 制御の自由度が大

共電解からのガソリン合成の効率はこの燃料に比べ低い？

炭素析出の可能性を考慮すると、運転温度は750°C以上が現実的。その範囲では、電解質抵抗・電極抵抗ともに実用的に十分な性能が達成可能。また、共電解で生成するCO/H₂比は平衡値に近く、再生可能電源の電流が変動してもFTへの接続での組成変動は少ない。ただしFT合成の発熱の有効利用などシステムの熱管理は工夫が必要。

SOFCの技術の転用を前提とした場合の技術課題は？

電解モードでは劣化が速い

Niの凝集・移動によるサーメット構造の変化が最大の劣化原因。

局所的な炭素析出・炭素活量上昇による劣化促進の可能性。

不純物被毒や界面反応などSOFCと共通の劣化モードが存在する。特に、動作温度が高いことから、界面反応・拡散などは顕著。さらに、Ni-YSZサーメット電極で電解質近傍のNiの減少、ボイドの生成など、電解運転に特有の劣化モードが存在し、とりわけ、Ni-YSZ電極の劣化は多くの機関から報告がある。加えて、CO₂電解、共電解では、炭素析出の可能性を考慮する必要がある。

Ni-YSZの劣化を抑制するためには？

劣化の機構が未解明



Niサーメット電極の劣化機構の解明が不可欠

気相輸送、空孔の集積、電気化学反応、濡れ角の変化など様々な機構が提案されているが未解明。

最適な構造と運転方法の指針を得るにはCO₂電解時のNiの挙動の解明し、その制御方法を知ることが不可欠。

共電解セルの設計指針へ

電解モードに特有の劣化はセル内の酸素ポテンシャル分布が影響。Ni-YSZの劣化機構、両電極の性能を把握し、熱中性運転に必要な電圧降下を最適分配するようにセル構成各層を設計。



液体燃料のFT合成の前段プロセスに固体酸化物形電解セル（SOEC）での水蒸気・CO₂共電解を用いることを想定し、現状の固体酸化物形燃料電池のセル・スタック技術を流用する場合の適用可能性と問題点を、文献調査、熱力学計算ならびに実験により抽出し、実用化に向けて特に取り組むべき開発課題を明確化した。

炭素析出の可能性を考慮すると、SOECは750°C以上の温度で動作させることが想定される。これらの温度では、現状のSOFC技術からの発展で、十分に実用的な性能が見込め、また、FT合成との相性も良い。一方で、高温動作のため、SOFCと共通の劣化モードがより顕著となる可能性があり、さらに、電解運転に特有の劣化モードが存在する。

特に、Niサーメット電極の劣化は多くの機関から報告されている共通の課題である。ところが、その機構については諸説があり、電極・セルの設計に生かすための知見が十分ではない。加えて、局所的な炭素析出もしくは炭素活量の増大は、劣化を加速させる可能性が懸念される。このため、共電解条件下でのNiの挙動について基礎的な検討が急務である。

電解運転に特有の劣化モードは、セル内部の酸素ポテンシャル分布に影響を受けると考えられる。上記の劣化機構の知見に加え、電極・電解質の特性を把握することで、セル内部のポテンシャルを制御し、セル設計を最適化することが可能になる。

謝辞

NEDO「CO₂からの液体燃料製造技術に関する開発シーズ発掘のための調査」(2019～2020年度)の成果によるものです。関係各位に感謝の意を表します。